Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 2, May-June 2020, p. 471-483

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۲، خرداد – تیر ۱۳۹۹، ص. ۴۸۳-۴۷۱

مقاله علمی-پژوهشی

بررسی تأثیر پارامترهای خاک بر ضرایب جذب فسفر در خاک‌های سنگین مناطق مختلف دشت قزوین

بهنوش کمالی[۱]- علی مهدوی مزده[۲]*- عباس ستوده نیا[۳]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۰۷
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

چکیده

دشت قزوین به لحاظ کشت انواع محصولات کشاورزی یکی از مهم‌ترین دشت‌های ایران به شمار می‌آید. با توجه به اینکه هر ساله در این منطقه مقادیر بالایی از کودهای فسفاتی به منظور افزایش تولید محصول استفاده می‌گردد، بررسی چگونگی رفتار فسفر در خاک‌های این منطقه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بدین منظور در این مطالعه با استفاده از آزمایش‌های رآکتوری به بررسی جذب تعادلی و سینتیک فسفر در خاک مناطق مختلف دشت قزوین پرداخته شد. به این ترتیب که نمونه‌های خاک در بازه‌های زمانی مختلف در تماس با غلظت‌های مختلف فسفر محلول در دستگاه شیکر قرار داده شده و مقادیر نهایی فسفر محلول و جذب شده به نمونه‌های خاک تعیین گردید. مطابق با نتایج این مطالعه، ایزوترم لانگمیر با ضریب تعیین بین ۰/۸۷ تا ۰/۹۹ مناسب‌ترین معادله در پیش‌بینی جذب تعادلی فسفر در خاک‌های چهار منطقه زعفران، کوچار، مهدی آباد و کمال آباد بوده و معادله کو و لوتس با ضریب تعیین ۰/۹۷۴ بالاترین دقت را در برآورد جذب سینتیک فسفر در نمونه خاک منطقه مهدی آباد داشته است. همچنین ضرایب همبستگی رگرسیون خطی بین تعدادی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و ضرایب جذب معادله لانگمیر با استفاده از نرم‌افزار Minitab تعیین شده و مشخص گردید که درصد ماده آلی، کلسیم محلول و رس با ضرایب همبستگی ۰/۹۷-، ۰/۹۲- و ۰/۶۱ از اثرگذارترین پارامترهای خاک در میزان حداکثر ظرفیت جذب فسفر در خاک بوده‌اند. براساس مشاهدات، حداکثر ظرفیت جذب برای خاک‌های مورد مطالعه ۳۰۷ تا ۴۹۱ میلی‌گرم فسفر در کیلوگرم خاک بوده است.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم لانگمیر، تعادلی، رگرسیون خطی، سینتیک، ضریب همبستگی

مقدمه

رشد سریع جمعیت، کشاورزی و فاضلاب صنعتی و خانگی منجر به ایجاد سطوح بالایی از آلاینده‌ها می‌گردد و نرخ در حال افزایش این آلودگی‌ها به شدت بر کیفیت آب تأثیرگذار است (۳۳). منابع نقطه‌ای آلودگی آب از اواخر دهه ۱۹۶۰ به دلیل سهولت نسبی در شناسایی، قانون‌گذاری و پیشرفت در تکنولوژی کنترل آلودگی کاهش یافته‌اند. در نتیجه، سهم نسبی منابع غیر نقطه‌ای در مسائل کیفیت آب افزایش یافته است (۲۷). شناسایی، تعیین کمیت و کنترل آلودگی با منبع غیر نقطه‌ای از زمین‌های کشاورزی به این دلیل که پساب حاصل از فعالیت‌های کشاورزی به صورت تصفیه نشده بوده و حاوی مقادیر زیادی از مواد مغذی و آلی است و از سویی دیگر تلفات از این منابع به صورت پراکنده و در طول مدت زمان رخداد بارندگی‌های شدید صورت می‌گیرد، دشوار است (۱۰). شواهد گسترده‌ای وجود دارد مبنی بر اینکه خاک‌هایی با غلظت‌های بالای فسفر می‌توانند منابع قابل توجهی از آلودگی غیر نقطه‌ای فسفر برای آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی کم عمق باشند (۳۷).

دشت قزوین از مهم‌ترین دشت‌های کشاورزی ایران به شمار می‌رود و از جایگاه ویژه‌ای در تأمین مواد غذایی مورد نیاز مردم کشور برخوردار است. با توجه به اهمیت فسفر به عنوان یک ماده مغذی ضروری در تولید محصول و همینطور محدود بودن مقدار آن در اغلب خاک‌ها، هر ساله مقادیر بالایی از کودهای شیمیایی فسفاتی توسط کشاورزان به منظور افزایش بهره‌وری در تولیدات کشاورزی و زراعی در این منطقه استفاده می‌گردد. مقادیر اضافی فسفر محلول خاک به طور بالقوه باعث می‌شوند که تلفات آن از طریق جریان آب بر روی سطح خاک یا آبشویی از پروفیل خاک رخ دهد (۲، ۲۲ و ۲۸). در

۱، ۲ و ۳- به‌ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیاران گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
(*- نویسنده مسئول: (Email: al.mahdavi@eng.ikiu.ac.ir
DOI: 10.22067/jsw.v34i2.84512

بسیاری از مناطق کشاورزی در دشت قزوین بافت خاک سنگین و دارای ظرفیت بالایی در جذب فسفر کاربردی است و از سویی دیگر سطح سفره آب‌های زیرزمینی پایین است؛ از این رو بیش‌ترین خطر مدیریت نامناسب مصرف کودهای فسفاتی، ورود مقادیر اضافی فسفر محلول به جریانات سطحی می‌باشد (۳۲).

بررسی دینامیک فسفر خاک و چرخه آن در اکوسیستم‌های زراعی و آبی به دلیل نقش فسفر در بسیاری از مسائل زیست‌محیطی، اقتصادی و زراعی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۹). برای درک چگونگی انتقال فسفر از خاک‌هایی با فسفر زیاد به گیاه یا آب‌های سطحی، آشنایی با فرآیند جذب و عوامل مؤثر بر آن، مکانیسم‌های مربوط به آن و مدل‌های توصیف‌کننده این فرآیند (ایزوترم‌های جذب) ضروری به نظر می‌رسد (۱۹).

نگوین و مائدا (۲۶) در مطالعه‌ای بر روی سینتیک جذب فسفر در خاک‌های قلیائی منطقه‌ای کشاورزی در ژاپن با pH بین ۷/۳۸ تا ۸/۴۴، ایزوترم لانگمیر را به عنوان مناسب‌ترین ایزوترم منطبق بر آزمایش‌های جذب گزارش نمودند. ولدی و هایلی (۳۸) معادلات فروندلیچ (ضریب تعیین ۰/۹۷ تا ۱) و لانگمیر (ضریب تعیین ۰/۹ تا ۰/۹۷) را بر آزمایش‌های رآکتوری در چند نمونه خاک کشاورزی در جنوب اتیوپی با شرایط اسیدی منطبق دانستند. کائو و همکاران (۳) ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر را در رسوبات رودخانه‌ای در چین مورد بررسی قرار داده و فرآیند جذب تعادلی و سینتیک را به خوبی توسط معادلات لانگمیر و مرتبه اول توصیف نمودند. حمدی و همکاران (۹) در چند نمونه خاک تونس با pH ۸/۱۲ تا ۸/۶ به بررسی سینتیک جذب فسفر پرداختند و مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۱ تا ۰/۹۹ را به عنوان مناسب‌ترین مدل سینتیک منطبق بر مشاهدات جذب گزارش نمودند. معاضد و همکاران (۲۴) گزارش نمودند که ایزوترم لانگمیر بیش‌ترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی جذب فسفر در نمونه‌های خاک اسیدی (pH در محدوده ۶ تا ۶/۸) در جنوب غربی ایران داشته است. فربودی (۵) نیز در مطالعه‌ای ظرفیت جذب فسفر را در سه سری خاک آهکی منطقه کرج با استفاده از شکل خطی دو معادله فروندلیچ و لانگمیر تعیین نموده و ضریب همبستگی در هر دو معادله را معنی‌دار اعلام نمود. صفری سینجانی و صدری (۳۰) نیز سینتیک جذب فسفر را در نمونه خاک‌های دو استان گیلان (pH بین ۶/۸ تا ۵/۹) و استان همدان (pH بین ۷/۸ تا ۸) مورد بررسی قرار داده و معادلات مرتبه اول، مرتبه دوم، الوویچ و توانی را بر فرآیندهای رسوب و جذب فسفر در این خاک‌ها منطبق دانستند. در مطالعه مهدی‌زاده و همکاران (۲۰) بر روی بررسی تأثیر ماده آلی بر سینتیک جذب فسفر، معادله سینتیک دو ثابته در بین معادلات مورد بررسی در چهار نمونه خاک آهکی قلیائی در آذربایجان شرقی برتر شناخته شد. محمود سلطانی و همکاران (۲۱) در مطالعه‌ای بر روی فسفر قابل استفاده در چند نمونه خاک با pH بین ۶/۹۷ تا ۷/۳۳، معادلات سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم را دارای بالاترین ضرایب همبستگی با آزمایش‌های جذب و مناسب در پیش‌بینی سینتیک جذب در این مطالعه دانستند.

هدف از این مطالعه، بررسی و مقایسه ایزوترم‌های معمول جذب فسفر در نمونه‌های خاک از چهار منطقه کشاورزی واقع در دشت قزوین و تعیین مناسب‌ترین معادله در توصیف جذب تعادلی و شناسایی دقیق‌ترین مدل برآورد جذب سینتیک از بین معادلات سینتیک مورد بررسی در یکی از نمونه‌های خاک بود. همچنین، به بررسی میزان همبستگی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مختلف با ضرایب جذب معادله لانگمیر پرداخته شد؛ تا علاوه بر شناسایی فرآیند جذب فسفر در خاک‌های مورد نظر، میزان اثرگذاری پارامترهای خاک در حداکثر ظرفیت جذب نیز مشخص گردد.

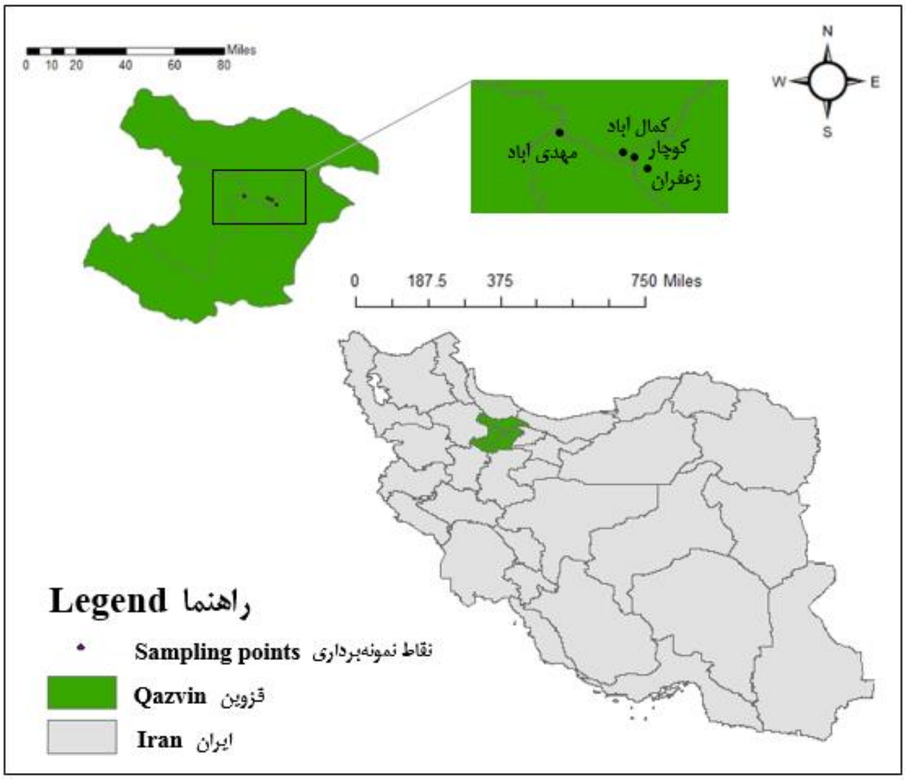
مواد و روش‌ها

مشخصات محل مورد مطالعه

نمونه‌های خاک برای انجام مطالعات جذب از مناطق کشاورزی چهار روستای کمال آباد، مهدی آباد، زعفران و کوچار واقع در شمال دشت قزوین برداشت شدند. تمامی مناطق مورد مطالعه، تحت کشت محصولات زراعی شامل گندم، جو، ذرت و یونجه بوده و استفاده از کودهای فسفاتی توسط کشاورزان در این مناطق امری معمول است. مطابق با آمار اداره تحقیقات هواشناسی استان قزوین در سال ۱۳۹۵، متوسط دما و میانگین بارش سالانه در محدوده مورد مطالعه که دارای اقلیم نیمه خشک سرد است، به ترتیب ۱۴-۱۲ درجه سانتی‌گراد و ۳۳۰-۲۷۰ میلی‌متر می‌باشد (۱۱). موقعیت قرارگیری مکان‌های مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است. مشخصات مربوط به طول و عرض جغرافیایی و بافت خاک مناطق نمونه‌برداری نیز در جدول ۱ آورده شده است.

آزمایش‌های خاک

در اواخر بهار سال ۱۳۹۷، نمونه‌های خاک از چهار منطقه مورد نظر و از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری برداشت شده و پس از خشک شدن در معرض هوا جهت انجام آزمایش‌های مربوط به خاک و جذب فسفر در کیسه‌های پلاستیکی نگهداری شدند. در تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هر نمونه‌ی خاک چندین پارامتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط به این آنالیزها در جدول ۲ آورده شده است. تعیین درصد شن، سیلت و رس و بافت خاک با استفاده از آزمایش دانه‌بندی و هیدرومتری صورت گرفت (۷). pH و هدایت الکتریکی (EC) خاک در نمونه‌ی عصاره‌ی گل اشباع با استفاده از pH متر و EC متر اندازه‌گیری شدند (۲۹ و ۳۵).



شکل ۱- نمایش مکان مربوط به نقاط برداشت نمونه
Figure 1- Location of sampling points

جدول ۱- اطلاعات جغرافیایی و بافت خاک مناطق مورد مطالعه
Table 1- Geographical information and soil texture of the studied areas

نمونه خاک Soil sample	منطقه مورد مطالعه Studied area	عرض جغرافیایی Latitude	طول جغرافیایی Longitude	بافت خاک Soil texture
A	زعفران Zaaferan	36°06’23”	50°06’55.8”	لوم رسی Clay loam
B	کوچار Koochar	36°07’53.1”	50°04’41.2”	لوم رسی Clay loam
C	مهدی آباد Mehdi absd	36°09’11”	49°52’52.5”	رسی Clay
D	کمال آباد Kamal abad	36°08’83.1”	50°03’13.8”	لوم رسی Clay loam

آهن قابل دسترس توسط محلول DTPA استخراج شده و به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (۱۷). فسفر کل (قابل دسترس و غیر قابل دسترس) نیز با استفاده از روش هضم با اسید نیتریک و اسید پرکلریک و به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شدند (۱۵ و ۲۵). درصد ماده آلی خاک (کربن آلی) به روش اکسیداسیون تر واکلی بلک (۳۶) و غلظت کلسیم در عصاره اشباع و درصد کربنات کلسیم خاک نیز به روش تیتراسیون تعیین گردیدند (۱۸).

آزمایش‌های جذب فسفر

در این مطالعه، به منظور تعیین میزان فسفر جذب شده به ذرات خاک از آزمایش‌های رآکتوری و از یک روش استاندارد و توصیه شده توسط گروه SERA-IEG 17 استفاده شده است (۲۷). مراحل انجام آزمایش تعادلی مطابق استاندارد ذکر شده به صورت زیر بوده است:

۱- نمونه‌های خاک خشک، کوبیده شده و با هدف حذف ریشه و سایر مواد اضافی از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شدند.
۲- یک گرم از نمونه خاک عبوری از الک در ظرف ۶۰ میلی‌لیتری قرار داده شد.

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد بررسی
Table 2- Physical and chemical properties of the studied soils

نمونه خاک Soil sample	EC (dS/m)	pH	کربنات کلسیم Calcium carbonate (%)	ماده آلی Organic matter (%)	فسفر P ($mg.kg^{-1}$)	کلسیم Ca ($mg\ kg^{-1}$)	آهن Fe ($mg\ kg^{-1}$)	شن Sand (%)	سیلت Silt (%)	رس Clay (%)
A	0.77	7.18	19.00	0.54	735.0	35.5	5.6	28	35	37
B	0.65	7.88	13.22	1.00	807.8	80.8	5.2	40	29	31
C	0.66	8.22	12.56	0.83	871.0	36.7	8.0	32	27	41
D	0.85	8.17	14.69	0.80	688.4	56.0	6.2	44	24	32

۳- محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید تهیه شده و با اضافه کردن مقادیر مشخصی از منو فسفات پتاسیم (KH_2PO_4) به این محلول، غلظت‌های مختلف فسفر شامل ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر ایجاد گردید. ۲۵ میلی لیتر از این محلول‌ها به منظور ایجاد نسبت ۱:۲۵ خاک به محلول به هریک از نمونه‌های خاک (A, B, C, D) اضافه شده و سه قطره کلروفرم نیز برای جلوگیری از فعالیت میکروبی به هریک از ظرف‌های حاوی نمونه خاک و محلول افزوده شد.

۴- نمونه‌های سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه شیکر (سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه) با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند (با توجه به اینکه براساس مطالعات صورت گرفته، زمان تقریبی دستیابی به شرایط تعادلی برای جذب فسفر ۲۴ ساعت است).

۵- پس از این مدت نمونه‌ها از دستگاه خارج شده و به مواد معلق به مدت یک ساعت اجازه ته نشینی داده شده و سپس نمونه‌ها از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) عبور داده شدند.

۶- غلظت فسفر در محلول‌های عبوری از صافی به روش وانادو مولیبدات و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

مقدار فسفر جذب شده به هر نمونه خاک از طریق معادله ۱ که در زیر نمایش داده شده است، محاسبه شد:

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{w} \quad (۱)$$

در این معادله، q میزان فسفر جذب شده به خاک ($mg\ g^{-1}$)، c_0 غلظت اولیه فسفر ($mg\ l^{-1}$)، c غلظت نهایی فسفر ($mg\ l^{-1}$)، V حجم محلول (l) و w وزن خاک (g) می‌باشد (۱۲، ۱۳ و ۳۸).

آزمایش جذب سینتیک نیز به همین ترتیب صورت گرفت با این تفاوت که نمونه‌ی خاک مهدی آباد (نمونه C) با مقدار جذب متوسط در بین خاک‌های مورد بررسی انتخاب شده و محلول فسفر با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به نمونه‌های خاک اضافه شد. زمان تماس محلول با خاک ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰، ۲۸۸۰ و ۴۳۲۰ دقیقه در نظر گرفته شده و نمونه‌های سوسپانسیون خاک پس از خارج سازی از دستگاه شیکر به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و سپس از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شدند. در این بخش از مطالعه، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ مدت زمان لازم برای ته‌نشینی ذرات خاک در نمونه‌های سوسپانسیون به حداقل رسانیده شد؛ تا از تماس بیش‌تر فسفر با خاک پس از اتمام بازه‌های زمانی مورد نظر و ایجاد خطا در مقادیر اندازه‌گیری شده جذب جلوگیری گردد.

تعیین ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار CurveExpert 1.4 و با منطبق ساختن ایزوترم‌های خطی، لانگمیر، فروندلیچ و ون هوآی بر داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های جذب تعادلی در نمونه‌های خاک مورد بررسی، ضرایب ثابت در این معادلات (پارامترهای جذب) تخمین زده شدند. همچنین، با محاسبه ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار برآورد (s) برای هریک از این معادلات که نشان‌دهنده میزان خطا و یا دقت معادلات در برآورد میزان جذب فسفر در خاک است، مناسب‌ترین ایزوترم جذب فسفر برای هریک از خاک‌ها تعیین گردید. روابط مربوط به ضریب همبستگی (r) و خطای معیار برآورد در معادلات ۲ و ۳ آورده شده‌اند.

$$r_{xy} = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)}} \quad (۲)$$

$$s_{xy} = \sqrt{\frac{\sum (y-x)^2}{n-2}} \quad (۳)$$

که در آن‌ها، n تعداد مشاهدات و x و y مقادیر مشاهداتی و پیش‌بینی شده می‌باشند (۲۳).

معادلات مربوط به ایزوترم‌های خطی، لانگمیر، فروندلیچ و ون هوآی به ترتیب در روابط ۴، ۵، ۶ و ۷ نمایش داده شده‌اند:

$$q_e = kc_e \quad (۴)$$

$$q_e = \frac{q_m k_l c_e}{1+k_l c_e} \quad (۵)$$

$$q_e = k_f c_e^n \quad (۶)$$

$$q_e = m + n\sqrt{c_e} \quad (۷)$$

که در این معادلات، q_e مقدار فسفر جذب شده در واحد وزن خاک ($mg\ g^{-1}$)، c_e غلظت فسفر در محلول تعادلی ($mg\ l^{-1}$)، k ضریب جذب فسفر به سطوح غیرمتحرک ($l\ g^{-1}$)، q_m ظرفیت جذب ماکزیمم ($mg\ g^{-1}$)، k_l و k_f ثابت جذب لانگمیر و فروندلیچ ($l\ g^{-1}$)، n ضریب وابسته به انرژی جذب فسفر (توان فروندلیچ) و m و n در معادله‌ی آخر نیز ضریب جذب و پارامتر ثابت ون هوآی ($l\ g^{-1}$) هستند (۲۴).

تعیین مدل‌های جذب سینتیک

به منظور تعیین مدل مناسب در توصیف جذب سینتیک فسفر در نمونه خاک مورد نظر، مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و همینطور معادلات ارائه شده توسط کو و لوتس (۱۹۷۴)، بارو و شاو (۱۹۷۵) و پاندا و همکاران (۱۹۷۸) مورد بررسی قرار گرفتند که به ترتیب در روابط ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نمایش داده شده‌اند:

$$q_t = q_e[1 - exp(-k_1 t)] \quad (۸)$$

در این معادله، q_e مقدار فسفر جذب شده در حالت تعادل ($mg\ g^{-1}$)، q_t مقدار فسفر جذب شده در زمان t ($mg\ g^{-1}$)، k_1 ثابت سینتیک مرتبه اول ($g\ min^{-1}$) است.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1+q_e k_2 t} \quad (۹)$$

در آن، q_e مقدار فسفر جذب شده در حالت تعادل ($mg\ g^{-1}$)، q_t مقدار فسفر جذب شده در زمان t ($mg\ g^{-1}$)، k_2 ثابت سینتیک مرتبه دوم ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) است.

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (۱۰)$$

در این معادله، q_t مقدار فسفر جذب شده در زمان t ($mg\ g^{-1}$)، k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)، t زمان (min) و c ثابت نفوذ درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1}$) است (۴۰).

$$x = kc_0 t^{\frac{1}{m}} \quad (۱۱)$$

در این معادله، x مقدار فسفر جذب شده ($mg\ g^{-1}$)، c_0 غلظت اولیه فسفر ($mg\ l^{-1}$)، k نشان‌دهنده‌ی نرخ واکنش ($l\ g^{-1}\ min^{-1}$) و m ضریب ثابت است.

$$x = kc^m t^n \quad (۱۲)$$

که در آن، x مقدار فسفر جذب شده ($mg\ g^{-1}$)، k نرخ واکنش ($l\ g^{-1}\ min^{-1}$)، c غلظت در زمان t ($mg\ l^{-1}$)، t زمان (min) و m و n ضرایب وابسته به نرخ جذب هستند.

$$c = kt^{-n} \quad (۱۳)$$

در این معادله، c غلظت فسفر ($mg\ l^{-1}$) اندازه‌گیری شده در زمان t (min)، k ضریب مشخص کننده‌ی غلظت فسفر در محلول تعادلی ($mg\ l^{-1}\ min^{-1}$) و n شاخص وابسته به نرخ جذب فسفات در خاک است (۳۱).

با منطبق ساختن این معادلات بر داده‌های بدست آمده از آزمایش جذب سینتیک و مقایسه ضریب تعیین و خطای معیار برآورد معادلات مختلف، مدل‌های سینتیک مناسب برای خاک مورد نظر تعیین گردیدند.

تحلیل آماری

آنالیز همبستگی و رگرسیون خطی به منظور تعیین رابطه‌ی بین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد بررسی و ضرایب مناسب‌ترین ایزوترم جذب (معادله‌ای با بالاترین ضریب همبستگی) و همینطور تعیین معنی‌داری ضرایب تعیین در ایزوترم‌های جذب و معادلات سینتیک با استفاده از نرم‌افزار آماری Minitab صورت گرفت.

نتایج و بحث

جذب تعادلی و ایزوترم‌های آن

نتایج مربوط به تعیین ضرایب ثابت چهار معادله لانگمیر، فروندلیچ، خطی و ون هوآی که از ایزوترم‌های معمول مورد استفاده در تحقیقات مرتبط با جذب هستند و همینطور ضرایب تعیین و خطای معیار برآورد این معادلات برای نمونه‌های خاک A، B، C و D در جدول ۳ آورده شده‌اند. مطابق با نتایج این جدول، بالاترین ضریب تعیین و پایین‌ترین خطای معیار برآورد برای هر چهار نمونه‌ی مورد مطالعه به ترتیب مربوط به معادلات لانگمیر (r^2 بین ۰/۸۷ تا ۰/۹۹)، فروندلیچ (r^2 بین ۰/۸۴ تا ۰/۹۶)، ون هوآی (r^2 بین ۰/۸۱ تا ۰/۹۳) و خطی (r^2 بین ۰/۶ تا ۰/۷۶) بوده است. بنابراین در این مطالعه، ایزوترم لانگمیر بیش‌ترین دقت را در برآورد مقادیر جذب تعادلی داشته و در پیش‌بینی مقدار فسفر جذب شده در خاک‌های مورد مطالعه مناسب‌تر است. معادلات فروندلیچ و ون هوآی نیز همبستگی خوبی را با داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند و ضرایب تعیین برای این معادلات در سطح ۱ درصد معنی‌دار بوده است. نتایج این تحقیق با نتایج حاصل از مطالعه معاضد و همکاران (۲۴) بر روی جذب فسفر

در خاک‌های سیلتی، رسی و لومی با خاصیت اسیدی و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین مطابقت دارد. این در حالی است که در مطالعه دیگری که در این زمینه بر روی چندین نمونه خاک لومی، لوم رسی و لوم سیلتی با pH بین ۴/۴ تا ۷/۶ و میزان کربن آلی بین ۱/۷ تا ۲/۷ درصد صورت گرفته، معادله فروندلیچ به عنوان مناسب‌ترین معادله حاکم بر جذب بیان شده است (۳۸). نتایج تحقیقی دیگر بر روی جذب فسفر در شش نمونه خاک با محتوی رس ۱۸ تا ۳۵ درصد و محتوی آهن ۵ تا ۳۱/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک نیز بیانگر همبستگی بالای ایزوترم فروندلیچ با مقادیر جذب تعادلی بوده است (۱۲). همانطور که در نتایج مطالعات مختلف مشاهده می‌شود، ایزوترم‌های منطبق بر جذب فسفر با ضریب همبستگی بالا برای نمونه‌های خاک با بافت و شرایط اسیدی مشابه هم می‌توانند متفاوت باشند و این امر بدین معنی است که ترکیبی از مشخصات فیزیکی و شیمیایی گوناگون در خاک‌ها بر روی نوع ایزوترم منطبق بر جذب تأثیرگذار هستند. به طور کلی، متفاوت بودن معادلات منطبق بر داده‌های جذب فسفر در آزمایش‌های مختلف مرتبط با خصوصیات خاک و مکان‌های جذب می‌باشد. به عنوان نمونه، در خاک‌هایی با مکان‌های جذب همگن، داده‌های جذب فسفر توسط معادله لانگمیر توصیف می‌شوند. درحالیکه خصوصیات جذب فسفر در خاک‌هایی با مکان‌های جذب غیرهمگن بر معادله فروندلیچ بهتر از سایر معادلات منطبق می‌شوند (۳۸).

مقادیر pH و EC در محلول‌های تعادلی به ترتیب ۰/۲± ۶/۸۸ و ۰/۰۳± ۱/۰۹ ppt (گرم نمک در لیتر آب) مشاهده گردید. در شکل ۲ برای هر چهار نمونه‌ی خاک مورد بررسی، مقادیر غلظت فسفر محلول تعادلی در مقابل فسفر جذب شده به خاک که از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی بدست آمده به صورت نقاط پراکنده و ایزوترم لانگمیر منطبق بر این داده‌ها به صورت منحنی نمایش داده شده‌اند. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، در هر چهار نمونه‌ی خاک با افزایش غلظت فسفر محلول میزان فسفر جذب شده به خاک افزایش یافته است؛ این در حالی است که شیب تغییرات صورت گرفته در میزان جذب فسفر برای غلظت‌های پایین‌تر فسفر محلول در مقایسه با غلظت‌های بالاتر بیش‌تر بوده است. به عنوان مثال در نمونه‌ی خاک C با افزایش غلظت فسفر محلول تعادلی از ۲ به ۴/۸ میلی‌گرم در لیتر ۷۸ درصد افزایش در میزان جذب فسفر اتفاق افتاده؛ در حالی‌که در همین نمونه خاک با تغییر غلظت فسفر محلول از ۱۹ به ۶۵/۸ میلی‌گرم در لیتر، میزان افزایش در جذب فسفر حدود ۳۰ درصد بوده است. بنابراین، در غلظت‌های پایین، تغییرات کم در میزان غلظت فسفر محلول تعادلی منجر به نوسان زیاد در مقدار جذب فسفر می‌گردد و زمانی که نمونه‌ی خاک به حداکثر ظرفیت جذب خود نزدیک می‌شود، از تأثیر غلظت فسفر محلول بر روی میزان جذب فسفر به خاک کاسته می‌شود. به عبارت دیگر در خاک‌هایی با این شکل منحنی جذب، در غلظت پایین فسفر تعادلی پیوستگی قوی بین فسفر و سطوح ذرات خاک ایجاد می‌شود؛ ولی با افزایش غلظت فسفر محلول و به دنبال کاهش سطوح جاذب، جذب فسفر به خاک کاهش یافته و در نهایت تثبیت می‌شود (۳۴). در مطالعات دیگری نیز که در این زمینه صورت گرفته، منحنی‌های مشابه با نتایج این مطالعه برای جذب فسفر در برابر غلظت فسفر محلول تعادلی مشاهده شده است (۱۲ و ۳۸). همچنین، مقایسه‌ی گراف‌های موجود در شکل ۲ نشان می‌دهد که به طور کلی بیش‌ترین میزان جذب فسفر در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف به ترتیب مربوط به نمونه‌های خاک A، C، D و B بوده و براساس داده‌های جدول ۳ مقادیر حداکثر ظرفیت جذب فسفر (ضریب q_m در معادله لانگمیر) برای این نمونه‌های خاک به ترتیب ۰/۴۹، ۰/۴۲، ۰/۴ و ۰/۳۱ میلی‌گرم در گرم بوده است.

جدول ۳- پارامترهای جذب ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ، خطی و ون هوآی برای چهار نمونه‌ی خاک مورد مطالعه

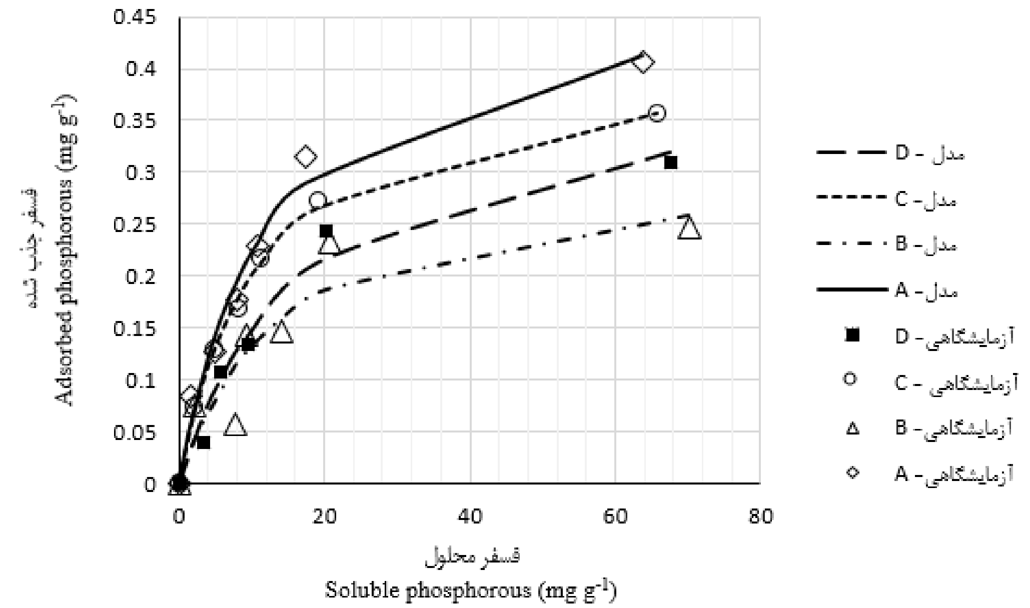
Table 3- Adsorption parameters of Langmuir, Freundlich, Linear and Van Huay isotherms for four soil samples

نمونه‌ی خاک	لانگمیر (Langmuir)				فروندلیچ (Freundlich)			
Soil sample	q_m	k_l	r^2	s	k_f	n	r^2	s
A	4.91E-01	8.28E-02	0.984**	0.019	8.52E-02	3.88E-01	0.955**	0.032
B	3.07E-01	7.64E-02	0.867**	0.037	5.73E-02	3.61E-01	0.839**	0.040
C	4.17E-01	9.29E-02	0.998**	0.007	7.96E-02	3.70E-01	0.962**	0.026
D	4.01E-01	5.84E-02	0.976**	0.021	4.87E-02	4.53E-01	0.925**	0.037

نمونه‌ی خاک	خطی (Linear)			ون هوآی (Van Huay)			
Soil sample	k	r^2	s	m	n	r^2	s
A	7.89E-03	0.723*	0.132	2.81E-02	5.26E-02	0.929**	0.040
B	4.59E-03	0.598*	0.096	2.35E-02	3.08E-02	0.805**	0.044
C	6.77E-03	0.704*	0.122	3.01E-02	4.50E-02	0.925**	0.036
D	5.47E-03	0.755*	0.090	3.28E-03	4.06E-02	0.918**	0.038

NS، * و **: به ترتیب نشان‌دهنده‌ی عدم معنی‌داری، معنی‌داری در سطوح احتمال ۵ درصد و ۱ درصد.

NS, * and **: Indicate no significant, significant at 5% and 1% probability levels, respectively.



شکل ۲- رابطه‌ی بین فسفر محلول و جذب شده (آزمایشگاهی و ایزوترم لانگمیر) برای چهار نمونه‌ی خاک مورد مطالعه
Figure 2- Relationship between soluble and adsorbed phosphorous (laboratory and Langmuir isotherm) for four soil samples

سینتیک جذب و معادلات آن

داده‌های آزمایشگاهی جذب برای نمونه‌ی خاک C با معادلات سینتیک جذب شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، کو و لوتس، پاندا و همکاران و بارو و شاو برازش داده شدند و نتایج مربوط به پارامترهای جذب و دو شاخص برآورد دقت معادلات (r^2 و s) در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، کمترین ضرایب تعیین با مقادیر ۰/۲۳۶ و ۰/۵۳۹ به ترتیب مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بوده است. این در حالی است که معادلات کو و لوتس، بارو و شاو، پاندا و همکاران و نفوذ درون ذره ای از دقت بالاتری در پیش‌بینی جذب سینتیک فسفر در نمونه‌ی خاک مورد بررسی برخوردار بوده و ضرایب تعیین در آن‌ها بالای ۰/۸۵ و در سطح ۱ درصد معنی‌دار بوده‌اند و بالاترین دقت برآورد مربوط به معادله کو و لوتس (r^2=۰/۹۷۴) می‌باشد. نتایج این تحقیق با نتایج معادلات سینتیک مربوط به جذب فسفر در چندین نمونه خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت (pH در محدوده ۴/۴ تا ۸/۴ و میزان رس در محدوده ۳۰ تا ۴۳۰ گرم در کیلوگرم خاک) مطابقت داشته است (۳۱). اگرچه در مطالعه‌ای دیگر، معادلات شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویچ به ترتیب با ضرایب تعیین در بازه ۰/۶۸ تا ۰/۹۶، ۰/۹۱ تا ۰/۹۹ و ۰/۸۴ تا ۰/۹۴ برای توصیف جذب سینتیک فسفر در چندین نمونه خاک قلیایی مناسب تشخیص داده شدند (۹). همچنین در تحقیقی دیگر، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم غیر خطی بیش‌ترین همبستگی را با خصوصیات مرتبط با جذب خاک‌ها داشته است (۴۰). با بررسی و مقایسه نتایج این مطالعه و دیگر تحقیقات صورت گرفته در این زمینه می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که علیرغم همبستگی بالای معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با داده‌های جذب در بسیاری از مطالعات صورت گرفته، این معادلات برای همه انواع خاک‌ها از جمله نمونه مورد بررسی در این مطالعه معتبر نبوده و مناسب‌ترین و دقیق‌ترین مدل سینتیک جذب در هر مطالعه بر اساس خصوصیاتی از خاک مورد بررسی که مرتبط با فرآیند جذب هستند تعیین می‌گردد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک شامل pH، EC، درصد کلسیم موجود در خاک، درصد رس و میزان تخلخل از جمله پارامترهای مؤثر بر ظرفیت و سرعت جذب بوده که تعیین‌کننده روند تغییرات میزان جذب فسفر در طول زمان و نوع معادله سینتیک برآورد جذب در خاک هستند.

ضریب n در معادله پاندا و همکاران شاخص مرتبط با نرخ جذب و عاملی تعیین کننده برای سینتیک جذب فسفر بوده و مقدار آن برای نمونه خاک و غلظت فسفر مورد بررسی در این مطالعه ۰/۰۴۹۷ بوده است. در مطالعه‌ای که بر روی جذب فسفر در چند نمونه خاک اسیدی و قلیائی با خصوصیات متفاوت فیزیکی، شیمیایی و کانی‌شناسی صورت گرفت، مقدار این ضریب برای دو غلظت اولیه فسفر ۶ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب ۰/۱۶۰۲ تا ۰/۴۷۸۹ و ۰/۰۱۰۹ تا ۰/۰۸۹۸ مشاهده گردید (۳۱). مقدار ضریب k در معادله بارو و شاو نیز نشان‌دهنده سینتیک جذب فسفر و ضریب n در این معادله کنترل‌کننده نرخ واکنش است. در مطالعه سانتوس و همکاران (۳۱) بالاترین مقدار ضریب k و پایین‌ترین مقدار ضریب n در نمونه خاکی با بیش‌ترین جذب سینتیک مشاهده شد.

جدول ٤- پارامترهای ثابت معادلات جذب سینتیک در نمونه‌ی خاک C

Table 4- Constant parameters of kinetics adsorption equations in soil sample C

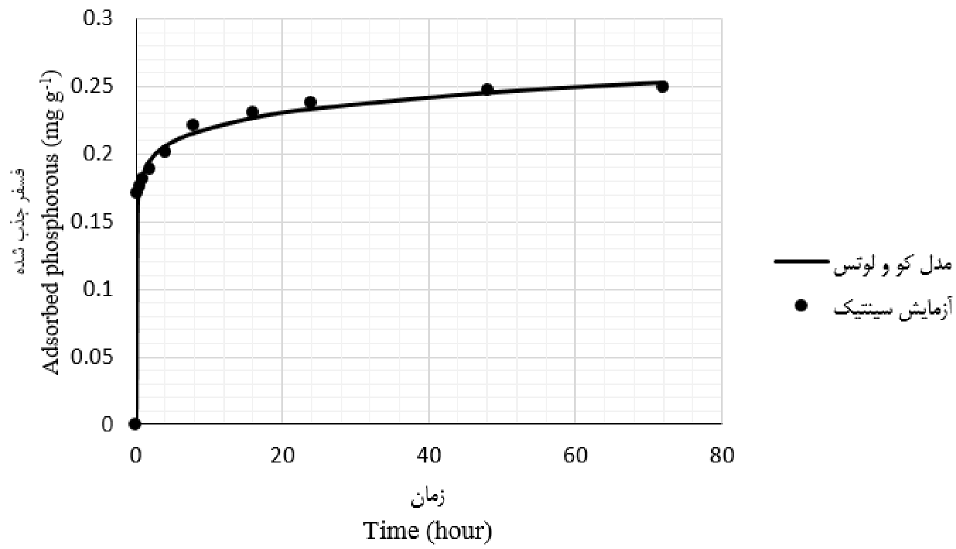
شبه مرتبه اول (Pseudo-first-order)				شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-order)				
q_e	k_1	r^2	s	q_e	k_2	r^2	s	
2.16E-01	**1.44E-01**	**0.236NS**	**0.028**	**2.26E-01**	**8.54E-01**	**0.539***	**0.022**	
نفوذ درون ذره‌ای (Intra-particle diffusion)				کو و لوتس (Kuo and Lotse)				
k_p	c	r^2	s	k	m	r^2	s	
1.33E-03	1.77E-01	0.884**	0.011	6.76E-03	1.32E+01	0.974**	0.005	
پاندا و همکاران (Panda et al.)				بارو و شاو (Barrow and Shaw)				
k	n	r^2	s	k	m	n	r^2	s
1.53E+01	4.97E-02	0.953**	0.281	9.70E-02	1.29E-01	7.88E-02	0.968**	0.005

NS، * و **: به ترتیب نشان‌دهنده‌ی عدم معنی‌داری، معنی‌داری در سطوح احتمال ۵ درصد و ۱ درصد.

NS, * and **: Indicate no significant, significant at 5% and 1% probability levels, respectively.

براساس مقادیر ضریب k در معادلـه کـو و لـوتس نیـز شناسـایی خاک‌هایی با بالاترین و پایین‌ترین میزان جذب صورت مـی‌گیـرد. در مطالعه ای که بر روی دو نوع خاک رسـی و شـنی و در غلظـت‌هـای اولیه متفاوت برای فسفر محلول انجام شد، کاهش در هر دو ضریب k و m در معادله کو و لوتس به دنبال افزایش غلظت اولیه فسفر گزارش شد (۱۴).

نتایج مربوط به انطباق مدل کو و لـوتس بـا بـیش‌تـرین ضـریب همبستگی بر نتایج حاصل از آزمایش سینتیک در شکل ۳ نمایش داده شده است. با مشاهده این شکل می‌توان دریافت که فرآیند جـذب تـا زمان رسیدن به تعادل شامل دو مرحله سریع و کند می‌باشد و این امر با نتایج دیگر مطالعات صورت گرفته در مورد سـینتیک جـذب فسـفر مطابقت داشته است (۴ و ۳۱). مطابق با نتـایج بدسـت آمـده در ایـن مطالعه، در ۱۰ دقیقه اول تماس خاک با محلول حاوی فسفر (غلظـت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر) ۳۴ درصـد از فسـفر موجـود در محلـول، جـذب ذرات خاک شده و با گذشت ۸ ساعت زمان میزان درصد فسفر جـذب شده به ۴۴ درصد و پس از ۷۲ ساعت به حدود ۵۰ درصد رسیده است. بنابراین، بیش‌ترین تغییرات در میزان فسفر جـذب شـده در ۸ سـاعت تماس خاک با فسفر محلول اتفاق افتاده و پس از آن سـرعت جـذب فسفر کاهش یافته و در بازه زمانی تقریبی ۲۴ تا ۴۸ ساعت (کمتـر از ۴ درصد افزایش در میزان فسفر جذب شده در ایـن بـازه زمـانی) بـه تعادل رسیده است. کاهش در میزان جـذب فسـفر بـا گـذر زمـان بـه عواملی شامل نفوذ فسفر به منافذ خاک و اشباع شدن سطوح جاذب از فسفر نسبت داده شده است (۴).



شکل ۳- مقایسه تغییرات میزان فسفر جذب شده در بازه‌ی زمانی ۷۲ ساعته در آزمایش سینتیک و معادله کو و لوتس

Figure 3- Comparison of adsorbed phosphorous changes over a 72-hour period in kinetics experiment and Kuo and Lotse equation

همبستگی بین پارامترهای خاک و ضرایب جذب

رابطه‌ی بین خصوصیات خاک و ضرایب جذب معادله لانگمیر که دارای بالاترین دقت در برآورد میزان جذب تعادلی فسفر در خاک در بین ایزوترم‌های مورد مطالعه بود، با تعیین ضرایب همبستگی رگرسیون خطی و میزان معنی‌دار بودن آن‌ها مشخص گردید. نتایج مربوط به این بخش از مطالعه در جدول ۵ آورده شده است. مطابق با این نتایج در بین خصوصیات مورد مطالعه‌ی خاک، پارامترهای درصد ماده آلی، کلسیم محلول، درصد کربنات کلسیم، درصد شن و رس بیش‌ترین ضرایب همبستگی با ظرفیت جذب ماکزیمم (q_m) را دارا بوده و مقادیر آن‌ها به ترتیب ۰/۹۷-، ۰/۹۲-، ۰/۷۵، ۰/۷۰- و ۰/۶۱ تخمین زده شده است. علیرغم بالا بودن مقادیر این ضرایب برای پارامترهای مورد اشاره، تنها همبستگی معنی‌دار (در سطح ۵ درصد) مربوط به درصد ماده آلی در خاک بوده است. همانگونه که در داده‌های جدول مشاهده می‌شود، با کاهش میزان ماده آلی و افزایش درصد کربنات کلسیم و درصد رس در خاک، حداکثر ظرفیت جذب فسفر افزایش یافته است. براساس نتایج مطالعات صورت گرفته، وجود کلسیم در خاک باعث افزایش ظرفیت جذب فسفات می‌گردد که این امر می‌تواند به دلیل رسوب فسفر کاربردی با کلسیم محلول و قابل تبادل و تشکیل پوشش فسفات کلسیم بر روی سطح ذرات خاک باشد (۹). با این حال در این مطالعه، رابطه بین کلسیم محلول و جذب فسفر منفی بوده است. در مطالعه‌ای دیگر نیز گزارش شده که کلسیم قابل تبادل رابطه منفی و معنی‌دار در سطح ۵ درصد با جذب فسفر داشته است ($r = -0/6$) (۲۴). ماده آلی می‌تواند از طریق ایجاد رقابت با فسفات بر سر مکان‌های جذب و تأثیر بر انرژی پیوند مورد نیاز جذب باعث کاهش جذب فسفر در خاک شود. همچنین، مواد آلی می‌توانند با افزایش بار منفی یا کاهش بار مثبت بر روی سطوح معدنی باعث دفع الکتروستاتیک فسفات و یا کاهش در میزان جذب فسفر به سطوح خاک گردند (۶، ۸، ۹ و ۲۴). در مطالعه‌ای به رابطه منفی بین ظرفیت جذب فسفر و درصد مواد آلی اشاره شد (۱). اگرچه نتایج آزمایشی دیگر در این زمینه همبستگی مثبت و معنی‌دار کربن آلی خاک با ظرفیت جذب ماکزیمم ($r = 0/8$) را نشان داد (۳۹). ذرات رس به دلیل سطح ویژه بالا و سطوح واکنشی، مکان‌های جذب بیش‌تری را در خاک فراهم می‌سازند و از این رو نقش مهمی در افزایش جذب فسفر در خاک دارند (۳۹، ۸). در مطالعاتی جداگانه بر جذب بالای فسفر در خاک‌هایی با درصد بالای رس تاکید شده است (۱۲ و ۱۶). همچنین براساس نتایج این مطالعه، افزایش آهن و کاهش فسفر کل، افزایش شوری و کاهش pH خاک در افزایش شاخص حداکثر ظرفیت جذب مؤثر بوده اند؛ اگرچه مقادیر همبستگی این پارامترها با حداکثر ظرفیت جذب پایین بوده است. بررسی تأثیر سطوح آهن و آلومینیوم موجود در خاک بر روی میزان جذب فسفر و حرکت فسفر در خاک در مطالعاتی جداگانه بیانگر نقش این دو پارامتر در تثبیت فسفر این خاک‌ها بوده است (۱ و ۳۹). در آزمایشی به نقش مستقیم pH خاک بر جذب و رسوب فسفر در خاک اشاره گردید (۱۶). این در حالی است که در مطالعه‌ای دیگر که در این زمینه صورت گرفته، همبستگی معنی‌دار بین ظرفیت جذب ماکزیمم و pH خاک یافت نشده است (۳۸). در رابطه با ثابت جذب لانگمیر (k_l) نیز بیش‌ترین میزان همبستگی به ترتیب با مقادیر فسفر، درصد شن، درصد رس و هدایت الکتریکی خاک و با ضرایب همبستگی ۰/۸۳، ۰/۸۲-، ۰/۸۱ و ۰/۷۴- مشاهده شده است.

جدول ۵- ضرایب همبستگی خطی (r) بین ضرایب جذب لانگمیر و خصوصیات خاک

Table 5- Linear correlation coefficients (r) between Langmuir adsorption coefficients and soil properties

پارامترهای خاک **Soil parameters**	q_m	k_l
EC	0.46 NS	-0.74NS
pH	-0.53NS	-0.19NS
درصد کربنات کلسیم (Calcium carbonate percentage)	0.75NS	-0.07NS
درصد ماده آلی (Organic matter percentage)	-0.97*	-0.13NS
فسفر (P)	-0.28NS	0.83NS
کلسیم محلول (Soluble calcium)	-0.92NS	-0.47NS
آهن (Fe)	0.24NS	0.48NS
درصد شن (Sand percentage)	-0.70NS	-0.82NS
درصد سیلت (Silt percentage)	0.49NS	0.48NS
درصد رس (Clay percentage)	0.61NS	0.81NS

NS، *: به ترتیب نشان‌دهنده‌ی عدم معنی‌داری و معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد.

NS, *: Indicate no significant and significant at 5% probability level, respectively.

بنابراین، با در نظر گرفتن خصوصیاتی از خاک که در این مطالعه بیش‌ترین میزان همبستگی را با حداکثر ظرفیت جذب فسفر داشتند، می‌توان اینگونه نتیجه گرفت که درصد بالای رس و کربنات کلسیم و پایین بودن میزان ماده آلی در نمونه‌ی خاک A از عوامل اصلی بالاتر بودن میزان جذب فسفر در این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌های مورد بررسی بوده است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که علیرغم تفاوت در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه، جذب تعادلی فسفر در همه این خاک‌ها از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند. مقادیر ظرفیت جذب ماکزیمم در همه این خاک‌ها با بافت رسی و لوم رسی و اسیدیته بین ۷/۱۸ تا ۸/۲۲ بالا بوده است؛ با این حال بیش‌ترین میزان ظرفیت جذب فسفر مربوط به نمونه خاک منطقه زعفران بوده که دارای حداقل میزان ماده آلی و حداکثر میزان کربنات کلسیم است. به نظر می‌رسد که دلیل مشاهده رابطه مثبت بین درصد کربنات کلسیم و میزان جذب فسفر در خاک، واکنش کلسیم قابل تبادل موجود در کربنات کلسیم با فسفات و تشکیل رسوبات نامحلول بر روی سطح ذرات خاک و رابطه منفی بین میزان ماده آلی و ظرفیت جذب فسفر به دلیل رقابت آنیون‌های آلی و آنیون‌های فسفات بر سر مکان‌های جذب ذرات خاک بوده است. براساس سینتیک جذب فسفر در نمونه خاک منطقه مهدی آباد با بافت رسی نیز که منطبق بر مدل کو و لوتس بود، مشاهده گردید که بیش‌ترین سرعت فرآیند جذب مربوط به ۸ ساعت ابتدای تماس خاک با محلول فسفر بوده و پس از آن سرعت جذب تا زمان دستیابی به تعادل کاهش یافته است. به طور کلی با در نظر گرفتن ظرفیت جذب فسفر در خاک‌های مورد مطالعه، عوامل مؤثر بر آن و چگونگی مکانیسم جذب سطحی فسفر در طول زمان، مدیریت مصرف فسفر باید به گونه‌ای صورت گیرد که علاوه بر افزایش قابلیت دسترسی فسفر برای گیاه، مقدار اضافی آن که جذب سطحی ذرات خاک شده و سپس از طریق رواناب، فرسایش یا آبشویی به جریانات سطحی راه می‌یابد به حداقل برسد. مطابق با نتایج این مطالعه، افزودن مواد آلی به خاکی با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مشابه با خاک مورد مطالعه می‌تواند به عنوان راهکاری در دسترسی بیش‌تر گیاهان کشت شده به فسفر کاربردی و کاهش جذب فسفر به خاک و در نتیجه کاهش تلفات و آبشویی فسفر اضافی در پروفیل یا سطح خاک، مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

1- Borling K.E., Oxtabong E., and Barberies E. 2001. Phosphorous sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils, Nurt. Cycling Agroecos 59: 39-46.
2- Busman L., Lamb J., Randall G., Rehm G., and Schmitt M. 2009. The nature of phosphorus in soils. Minnesota University, USA.
3- Cao X., Liu X., Zhu J., Wang L., Liu S., and Yang G. 2017. Characterization of phosphorus sorption on the sediments of Yangtze River Estuary and its adjacent areas. Marine Pollution Bulletin 114(1): 277-284.
4- Cheung K.C., and Venkitachalam T.H. 2006. Kinetic studies on phosphorous sorption by selected soil amendments for septic tank effluent renovation. Environmental Geochemistry and Health 28: 121-131.
5- Farbodi M. 2008. Evaluation of phosphorous adsorption potential of three lime soils of Karaj region using adsorption isotherms to recommend phosphorous fertilizes. Journal of Modern Agricultural Knowledge 3(4): 59-68. (In Persian)
6- Fink J.R., Inda A.V., Bavaresco J., Barron V., Torrent J., and Bayer C. 2016. Adsorption and desorption phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. Soil and Tillage Research 155: 62-68.
7- Gee G.H., and Bauder J.W. 1986. Particle size analysis. p. 383-409. In: A. Klute (ed.) Methods of soil analysis. Part 2 physical properties. SSSA, Madison, WI.
8- Guedes R.S., Melo L.C.A., Verguts L., Rodriguez-Vila A., Covela E.F., And Fernandes A.R. 2016. Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. Soil and Tillage Research 162: 46-54.
9- Hamdi W., Pelster D., and Seffen M. 2014. Phosphorus sorption kinetics in different types of alkaline soils. Archives of Agronomy and Soil Science 60(4): 577-586.
10- Heathwaite A.L., and Dils R.M. 2000. Characterising phosphorous loss in surface and subsurface hydrological pathway. The Science of the Total Environment 253-538.
11- Http://qazvinmet.ir.
12- Idris O.A., and Ahmed H.S. 2012. Phosphorus sorption capacity as a guide for phosphorus availability of selected Sudanese soil series. African Crop Science Journal 20: 59-65.
13- Indiati R., Sharpley A.N., Izza C., Figliolia A., Felici B., and Sequi P. 1995. Soil phosphorus sorption and availability as a function of high phosphorus fertilizer additions. Communications in Soil Science and Plant

Analysis 26(11-12): 1863-1872.
14- Kato N., and Owa N. 1989. Kinetics of phosphate adsorption by sandy and clayey soils. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 35(1): 119-129.
15- Kuo S. 1996. Phosphorous. p. 869-920. In: D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. SSSA, Madison, WI.
16- Lee Y., and Oa S.W. 2013. Nutrient transport characteristics of livestock manure in a farmland. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture 2:1.
17- Lindsay W., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Science society of America Journal 42(3): 421-428.
18- Loeppert R.H., and Sparks D.L. 1996. Carbonate and gypsum. p. 437-474. In: D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. SSSA, Madison, WI.
19- Maguire R.O., Sims J.T., and Foy R.H. 2001. Long- term kinetics for phosphorus sorption- desorption by high phosphorus soils from Ireland and the Delmarva Peninsula, USA. Soil Science 166(8): 557-565.
20- Mahdizadeh M., Reyhanitabar A., and Oustan Sh. 2015. Effects of organic matter on kinetics and thermodynamics of phosphorous sorption. Journal of Soil and Water Science 26(1.1): 19-37. (In Persian with English abstract)
21- Mahmoud Soltani S., Kavosi M., Allahgholiphoor M., Shakouri M., and Paykan M. 2017. Behavior of available phosphorous during submerged condition in rice paddy soils by adding phosphorous fertilizer. Journal of Water and Soil Conservation 24(6): 25-46. (In Persian with English abstract)
22- Melenya C. 2013. Subsurface transport of phosphorus through the soil. M.Sc. Thesis. Faculty of science and technology. Kumasi University, Ghana.
23- Mirzaghaderi G., Moradi M., and Fallah F. 2010. An introduction to statistics and probability. Publications of Kurdistan University, Iran. (In Persian)
24- Moazed H., Hoseini Y., Naseri A.A., and Abbasi F. 2010. Determining phosphorus adsorption isotherm in soil and its relation to soil characteristics. Journal of Food, Agriculture and Environment 8(2): 1153-1157.
25- Murphy J., and Riley J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytical Chemical Acta 27: 31-36.
26- Nguyen H.V., and Maeda M. 2016. Phosphorus sorption kinetics and sorption capacity in agricultural drainage ditch sediments in reclaimed land, Kasaoka bay, Japan. Water Quality Research Journal 51(4): 388-398.
27- Pierzynski G.M. 2000. Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters. A publication of SERA-IEG 17. Kansas State University, Manhattan.
28- Renneson M., Barbieux S., and Colinet G. 2016. Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in southern Belgium, A review. Biotechnology, Agronomy, Society and Environment 20: 257-272.
29- Rhoades J.D. 1996. Salinity electrical conductivity and total dissolved solids. p. 417-437. In: D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. SSSA, Madison, WI.
30- Safari Sinegani A.A, and Sedri S. 2011. Effects of sterilization and temperature on the decrease kinetic of phosphorus bioavailability in two different soil types. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 11(2): 110-123.
31- Santos H., Oliveira F., Salcedo I., Souza A., and Silva V. 2011. Kinetics of phosphorus sorption in soils in the state of Paraiba. Revista Brasileira de Ciencia do Solo 35(4): 1301-1310.
32- Shir afrous A., and Liaghat A. 2008.Investigation of land use and chemical fertilizers usage on polluting of Qazvin’s aquifers. 3rd Conference of Applied Geology and the Environmet. 5 Mar. 2008. Islamic Azad University, Islamshar, Iran. (In Persian with English abstract)
33- Singh A.L. 2013. Nitrate and phosphate contamination in water and possible remedial measures. Environmental Problems and Plant 44-56.
34- Sparks D.L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic press. Amsterdam, The Netherland.
35- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. p. 475-491. In: D.L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods. SSSA, Madison, WI.
36- Walkley A., Black I.A. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. Soil Science 37: 29-38.
37- White J.w., Coale F.J., Sims J.T., and Shober A.L. 2009. Phosphorus runoff from waste water treatment biosolids and poultry litter applied to agricultural soils. Technical Reports: Surface Water Quality 39(1): 314-323.
38- Wolde Z., and Haile W. 2015. Phosphorus sorption isotherms and external phosphorus requirements of some soils of southern Ethiopia. African Crop Science Journal 23(2): 89-99.
39- Zhang H., Schroder J.L, Fuhrman J.K., Basta N.T., Storm D.E., and Payton M.E. 2005. Path and multiple regression analyses of phosphorus sorption capacity. Soil Science Society of America Journal 69(1): 96-106.
40- Zhang L., Loáiciga H.A., Xu M., Du C., and Du Y. 2015. Kinetics and mechanisms of phosphorous adsorption in soils from diverse ecological zones in the source area of a drinking- water reservoir. Environmental Research and Public Health 12: 14312-14326.

Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 2, May-June 2020, p. 471-483

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۲، خرداد – تیر ۱۳۹۹، ص. ۴۸۳-۴۷۱

The Effect of Soil Parameters on Phosphorous Adsorption Coefficients in Heavy Soils of Different Areas of Qazvin Plain

B. Kamali[1]**- A. Mahdavi Mazdeh**[2*]**- A. Sotoodehnia**[3]

Received: 28-12-2019
Accepted: 27-04-2020

Introduction: Over application of phosphorous-containing fertilizers is common among the farmers. Excess amounts of phosphorus can potentially cause more phosphorous losses through water flow on the soil surface or leaching into the soil profile. The ability of highly phosphorus-fertilized soils to maintain excessive amounts of phosphorus and prevent losses largely depends on the phosphorus adsorption capacity of the soil. The purpose of this study was to investigate and compare phosphorous adsorption isotherms in soil samples of four agricultural areas located in Qazvin plain and determine the most appropriate equation to describe the equilibrium adsorption in the studied samples. Identification of the most accurate model of adsorption kinetics using the investigated kinetics equations in one of the soil samples was another objective of this study. The linear regression analysis and correlation between physical and chemical properties of different soils with adsorption coefficients of Langmuir equation was also investigated. Based on mentioned points, the results of this study can help to increase the availability of applied phosphorous for plants, reduce phosphorous losses and proper management of phosphate fertilizers consumption in the study areas.

Materials and Methods: In order to study the soil properties and phosphorous adsorption, soil samples of four villages included Zaaferan (A), Koochar (B), Mehdi Abad (C) and Kamal Abad (D) were taken from 0 to 30 cm depth and stored in plastic bags after air drying. Batch experiments using a standard method recommended by the SERA-IEG17 group were used to determine the amount of phosphorous adsorbed to soil particles. The steps to perform the equilibrium were as follows:

1- Dry soil samples were crushed and passed through a 2 mm sieve.

2- One gram of the soil sample was placed in a 60 ml container.

3- 0.01 M $CaCl_2$ solution was prepared and different concentrations of phosphorous including 0, 5, 10, 15, 20, 30 and 80 mg/l were created by adding certain amounts of KH_2PO_4 to this solution. 25 ml of these solutions were added to each soli sample to give a 1:25 soil to solution ratio and three drops of chloroform were added to each container to prevent microbial activity.

4- The suspension samples were placed in a shaker machine (250 rpm) at 25°C for 24 hours.

5- Then, the samples were removed from the shaker and allowed to settle for one hour and then passes through a fine filter (Mesh 42).

6- Phosphorous concentration was measured by the molybdate-vanadate method followed by spectrophotometric determination at 470 nm.

7- The amount of phosphorous adsorbed in each soil sample was calculated from the difference of the initial and secondary concentration values.

The adsorption kinetics experiment was similarly performed, with the exception that one soil sample with average adsorption value (sample C) was selected and the phosphorous solution at a concentration of 20 mg/l added to the soil samples. Phosphorous contact times with soil were considered as 0.17, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 and 72 hours. In this study, using CurveExpert 1.4 software and by matching Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Intra-particle diffusion, Kuo and Lotse (1974), Barrow and Shaw (1975) and Panda et al. (1978), equations on the data obtained from kinetics adsorption experiments, and the coefficients were estimated in these equations (adsorption parameters). Furthermore, by calculating the coefficient of determination (R^2) of these equations and the standard error of the estimate (s), the most appropriate and accurate model of phosphorous adsorption kinetics for the soil sample was determined. Similarly, from Langmuir, Freundlich, Linear and Van Huay equations, the most appropriate isotherm was determined for estimating phosphorous equilibrium adsorption in the studied areas. Also, correlation and linear regression analysis were performed to determine the

1, 2 and 3- Ph.D. Student and Associate Professors of Water Sience and Engineering Department, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: al.mahdavi@eng.ikiu.ac.ir)
DOI: 10.22067/jsw.v34i2.84512

relationship between the physical and chemical parameters of the soils and the coefficients of Langmuir isotherm using Minitab software.

Results and Discussion: According to the results, the highest coefficient of determination (R^2) and the lowest standard error of the estimate (s) for all four samples were related to Langmuir, Freundlich, Van Huay and Linear equations, respectively. Therefore, in this study, Langmuir isotherm was the most accurate model for estimating equilibrium adsorption of the phosphorus to the soils of the study areas. However, the Freundlich and Van Huay equations also showed a good correlation with the laboratory data. Comparison of the results of various studies in these fields showed that the type of isotherm corresponds to phosphorous adsorption data in each experiment is related to the physical and chemical properties of soil and adsorption sites. The amounts of maximum phosphorous adsorption capacity (q_m coefficient in Langmuir equation) for the soil samples A, B, C and D were 0.49, 0.31, 0.42 and 0.4 mg/g, respectively. In kinetic study, Although, Kuo and Lotse, Barrow and Shaw and Panda et al. equations had a coefficient of determination (R^2) above 0.95 ; the highest accuracy was related to the Kuo and Lotse equation with R^2 of 0.974. The coefficients of this model included k (reaction rate) and m (constant coefficient) were 0.007 l/gr.min and 13.2, respectively. Based on the results of this study and other adsorption studies, soil physical and chemical properties including EC, PH, soil calcium content, clay content and porosity were among the parameters affecting adsorption rate and the type of the most accurate equation of adsorption estimation. Considering the soil properties that were most correlated with adsorption coefficients, it can be concluded that the high percentage of clay and low levels of organic matter and soluble calcium are the main causes of the high phosphorous adsorption in soil. The correlation coefficients (r) of these three soil parameters with the maximum adsorption capacity (q_m) were 0.61, -0.97 and -0.92, respectively.

Conclusion: According to the results of this study, Langmuir was the most accurate isotherm model and the soil sample of Zaaferan area has the most adsorption capacity with qm of 0.49 mg/g, which is related to low levels of soil organic matter. Therefore adding organic matter to the soils can be used as a solution to increase cultivated plants access to applied phosphorous and reduce phosphorous adsorption into the soil and thus reduce losses and leaching of excess phosphorous in the profile or soil surface.

Keywords: Correlation coefficient, Equilibrium, Kinetics, Langmuir isotherm, Linear regression